

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

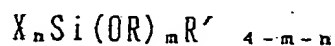
**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 <sup>4</sup> C08L 15/00, C08K 3/36	A1	(11) 国際公開番号 WO 88/ 05448  (43) 国際公開日 1988年7月28日 (28.07.88)
(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00738 (22) 国際出願日 1987年10月3日 (03. 10. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-6568 (32) 優先日 1987年1月14日 (14. 01. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 濱田達郎 (HAMADA, Tatsuro)(JP/JP) 〒189 東京都東村山市秋津町1-13-3 Tokyo, (JP) 福岡宏美 (FUKUOKA, Hiromi)(JP/JP) 小松秀樹 (KOMATSU, Hideki)(JP/JP) 〒187 東京都小平市小川東町3-5-5 Tokyo, (JP) 藤巻達雄 (FUJIMAKI, Tatsuo)(JP/JP) 〒189 東京都東村山市富士見町3-2-3 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 杉村曉秀, 外 (SUGIMURA, Akihide et al.) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号 霞山ビルディング Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: TIRE (54) 発明の名称 タ イ ヤ  (57) Abstract <p>Tire which is obtained by using a rubber composition containing a silane compound-modified rubbery polymer and silica to thereby economically attain both improved tire properties such as abrasion resistance, cutting resistance, heat build-up resistance, etc. and improved workability. The silane compound-modified rubbery polymer is one obtained by first preparing a living polymer through polymerization of monomer(s) using an organic alkali metal catalyst and reacting the active ends of the living polymer with a silane compound represented by the general formula: <math>X_nSi(OR)_mR'^{4-m-n}</math>, wherein X represents a halogen atom of chlorine, bromine or iodine, OR represents a non-hydrolyzable alkoxy group containing 4 to 20 carbon atoms, an aryloxy group or a cycloalkoxy group, R' represents an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an aryl group, a vinyl group or a halogenated alkyl group, m represents an integer of 1 to 4, and n represents an integer of 0 to 2, with the sum of m and n being 2 to 4. The tire contains 10 wt % or more of the rubbery polymer as rubber component and 5 to 200 parts by weight, per 100 parts by weight of the rubber component, of silica.</p>		

シラン化合物変性ゴム状重合体とシリカとを含むゴム組成物を適用することにより耐摩耗性、耐カット性、発熱性等のタイヤ性能および加工性の改良を同時に経済的に達成したタイヤである。かかるシラン化合物変性ゴム状重合体は有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端に次の一般式：



(式中、Xは塩素原子、臭素原子または沃素原子であるハロゲン原子、ORは炭素数4～20の非加水分解性のアルコキシ基、アリールオキシ基またはシクロアルコキシ基、R'は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を示し、mは1～4の整数、nは0～2の整数であり、mとnの和は2～4である。)で表されるシラン化合物を反応させて得たものであり、これをゴム成分として10重量%以上含み、かつシリカを該ゴム成分100重量部あたり5～200重量部含有するようにする。

#### 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	NR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TC	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

## 明 細 書

## タ イ ヤ

## 技術分野

本発明は、空気入りタイヤ、ソリッドタイヤなどのゴム製タイヤに関し、さらに詳細にはシラン化合物変性ゴム状重合体とシリカとを含むゴム組成物をゴム製タイヤに適用することにより経済的に性能を向上させたタイヤに関する。

## 背景技術

従来、シリカ、炭酸マグネシウムなどの白色充填剤は、ゴム補強用カーボンブラックに較べてその配合加硫物の引張強度、モジュラス、反撥弾性に難点があるため、タイヤ用ゴム組成物に配合されることは稀である。

これに対し、特公昭40-20262号公報によれば、ブタジエンゴム、オイル、およびカーボンを含むゴム組成物にシリカを配合したトレッドを有するタイヤは、耐すべり性が改良されることを開示してはいるが、モジュラスが低いことにより耐摩耗性に劣るものと予想される。

また、特公昭38-26765号公報には、ゴムラテックスにシリカゾルを混合し、次いで噴霧乾燥することにより、通常の混練方法よりもモジュラスの高いゴムを得る方法が提案されている。

しかしながら、この方法でも、カーボンブラックの補強効果には及ばないのが現状である。

さらに、特開昭50-88150号公報には、シリカと硫黄原子

を含むシラン化合物により、耐すべり性に優れた冬季タイヤ用トレッドゴムが提案されているが、好ましいトレッド物性を得るためには、多量のシラン化合物を必要としている。

また、特公昭49-36957号公報には、加工性改良を目的として有機リチウム化合物を触媒に用いて得られるリチウム末端重合体に、シリコンテトラハライド、トリクロロメチルシランなどを反応させることにより、該シラン化合物を中心にした枝分かれ重合体を生成する方法が提案されているが、得られる重合体はシリカと反応性を有する官能基が残存しないため、シリカを充填剤に用いた加硫物の引張強度は不十分なものである。また、この重合体にシリカを配合したゴムは、未加硫状態では粘度やグリーン強度を高めるので、圧延、押し出し性を改良することができるが、永久伸びや動的発熱が大きいという欠点を有している。

さらに特開昭56-104906号公報には、1分子中に少なくとも2個の加水分解性の官能基を有する次の一般式



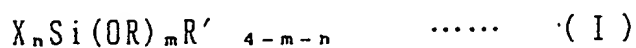
(式中、Xはハロゲン原子、Yはハロゲン以外の加水分解しうる有機基、Rはアルキル基、アリール基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を表わし、nは0または1、mは1ないし4の整数である。ただし、nとmの和は少なくとも2以上である。)で表わされるシラン化合物を転化することが開示されている。ここで、ハロゲン以外の加水分解しうる有機基Yとしてアルコキシ基が好ましいとされ、最も好適なシラン化合物として、テトラエトキシシラン、

トリエトキシモノクロロシラン、ジエトキシモノクロロモノメチルシラン、トリエトキシモノメチルシラン、トリメトキシモノメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメチルジアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシランや3-クロロプロピルトリエトキシシランが挙げられている。

しかしながら、加水分解性アルコキシ基は、重合反応終了後、スチーム凝固する際に加水分解してしまうので、得られたシラン化合物変性ゴム状重合体を補強剤シリカ含有ゴム組成物に用い、タイヤ性能を向上させることは不可能である。

本発明は、前記従来 of 技術的課題を背景になされたもので、従来のシランカップリング剤などの補強助剤を多量に用いずに、シリカなどの白色充填剤を用いる加硫物においても、十分に高い引張強度および耐摩耗性を有するゴム組成物をタイヤに用いることにより、従来技術では困難とされていた耐摩耗性、耐カット性、発熱性などのタイヤ性能の並立改良、加工性の改良を経済的に達成することにある。発明の開示

すなわち、本発明は、有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端に次の一般式 (I)



(式中、Xは塩素原子、臭素原子または沃素原子であるハロゲン原子、ORは炭素数4~20の非加水分解性のアルコキ

シ基、アリールオキシ基またはシクロアルコキシ基、 $R'$  は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を示し、 $m$  は 1～4 の整数、 $n$  は 0～2 の整数であり、 $m$  と  $n$  の和は 2～4 である。) で表されるシラン化合物を反応させて得られるシラン化合物変性ゴム状重合体 (以下、単に「シラン化合物変性ゴム状重合体」という)、をゴム成分として 10 重量% 以上含み、かつシリカを該ゴム成分 100 重量部あたり 5～200 重量部含有するゴム組成物を、タイヤゴム部材の少なくとも 1 個所に適用したことを特徴とするタイヤを提供するものである。

本発明に用いられるシラン化合物変性ゴム状重合体の製造で使用される不活性有機溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが用いられる。

また、この際、共重合する場合には、ランダム化剤であり、同時に単量体として共役ジエンを使用する場合に該共役ジエンのミクロ構造の調節剤として、必要に応じてルイス塩基を用いることができ、このものとしては例えばジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチルアミン、ピリジン、 $N$ -メチルモルホリン、 $N, N, N', N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタンなどのエーテル類および第 3 級アミン類などを挙げることができる。

また、本発明のシラン化合物変性ゴム状重合体の製造に

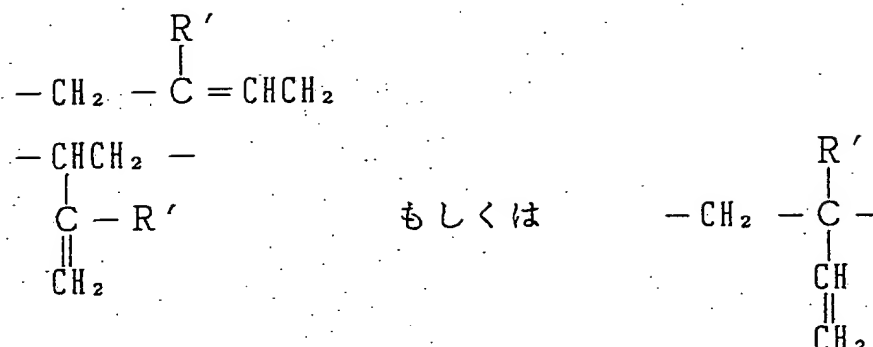
使用される有機アルカリ金属触媒としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、1,4-ジリチウムブタン、ブチルリチウムとジビニルベンゼンとの反応物などのアルキルリチウム、アルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチルベンジリチウム、ジイソプロペニルベンゼンジリチウム、ナトリウムナフタレン、リチウムナフタレンなどを挙げることができる。

本発明のシラン化合物変形ゴム状重合体に使用される単量体としては、有機アルカリ金属触媒を使用してリビング重合できる単量体全てが含まれ、例えば共役ジエン、ビニル芳香族化合物、ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メチルメタクリレート、アクリル酸エステルなどを挙げることができる。

このうち、共役ジエンおよび／またはビニル芳香族化合物が、好ましい。

ここで、共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン、ヘキサジエンなどが挙げられるが、他の単量体との共重合性の容易さから1,3-ブタジエンあるいはイソプレンが好ましい。かかる共役ジエンは、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。共役ジエンの繰り返し単位としては、主として次のようになる。

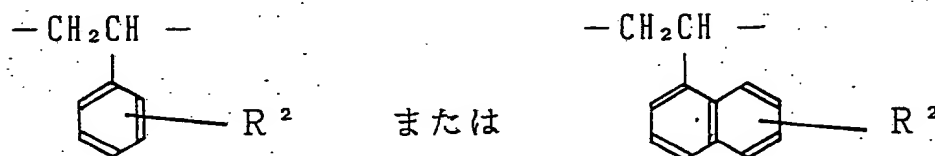




(ただし、R' は水素原子、メチル基または塩素原子を示す。)

また、芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-ブチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、好ましくはスチレンである。かかる芳香族ビニル化合物は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。

芳香族ビニル化合物の繰り返し単位としては、主として次のようになる。



(ただし、R<sup>2</sup> は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、またはハロゲン原子を示す。)

なお、共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを併用する場合

合の割合は、共役ジェン／芳香族ビニル化合物（モル比）  
＝100／0～40／60、好ましくは95／5～55／45である。

本発明で使用されるリビングポリマーの重合方法は、重合系を窒素置換した反応器内に、本発明で使用される不活性有機溶媒、単量体および有機アルカリ金属触媒、さらに必要に応じてルイス塩基を一括仕込み、あるいは断続的もしくは連続的に添加して重合を行う。

重合温度は、通常、 $-120 \sim +150$  °C、好ましくは $-80 \sim +120$  °C、重合時間は、通常、5分間～24時間、好ましくは10分間～10時間である。

重合温度は、前記温度範囲内で一定温度で反応させても、また昇温もしくは断熱下で重合してもよい。また、重合反応は、バッチ式でもあるいは連続式でもよい。

なお、溶媒中の単量体温度は、通常、5～50重量％、好ましくは10～35重量％である。

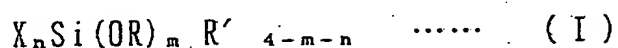
また、リビングポリマーを製造するために、有機アルカリ金属触媒およびリビングポリマーを失活させないために、重合系内にハロゲン化合物、酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくするような配慮が必要である。

本発明に使用されるシラン化合物変性ゴム状重合体は、このようにして重合系内で得られるリビングポリマーの活性末端に、特定のシラン化合物を反応させ、実質的に加水分解しないSi—O—R結合（ここで、Rは前記に同じ。）を有する変性ゴム状重合体である。

ここで、実質的に加水分解しないとは、120 °Cの熱ロー

ルのロール間隔0.5 mmで成形したゴムシート60 gを10 ℓのステンレス製容器に3 ℓの温水を入れ、さらにスチームを吹き込んで温水を沸騰させながら30分間放置し、乾燥後の重合体のムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100 °C) の上昇が未処理の重合体に比較して10ポイント以下、好ましくは5ポイント以下である場合をいう。

本発明のリビングポリマーと反応させるシラン化合物は、1分子中に非加水分解性のアルコキシ基を有するシラン化合物であって、下記一般式 (I) で表される。



(式中、Xは塩素原子、臭素原子または沃素原子であるハロゲン原子、ORは炭素数4～20の非加水分解性のアルコキシ基、アリアルオキシ基またはシクロアルコキシ基、R'は炭素数1～20のアルキル基、アリアル基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を示し、mは1～4の整数、nは0～2の整数であり、mとnの和は2～4である。)

すなわち、本発明のシラン化合物は、非加水分解性のアルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物であり、このうちRとしてはα位の炭素に炭素原子が3個結合した炭化水素基やβ位の炭素に炭素数が1個以上の炭化水素基の結合した炭化水素基またはフェニル基もしくはトルイル基で示される芳香族炭化水素基が好ましい。

また、R'のうち、アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、t-ブチル基などを、アリアル基としてはフェニル基、トルイル基、ナフチル基などを、ハロゲン化アルキル基としてはクロロメチル基、ブロムメチ

ル基、ヨードメチル基、クロロエチル基を挙げることができる。

前記一般式 (I) において、 $n$  が 0 で  $m$  が 2 の場合の一例としてジアルキルジアルコキシシラン、 $n$  が 0 で  $m$  が 3 の場合の一例としてモノアルキルトリアルコキシシラン、 $n$  が 0 で  $m$  が 4 の場合の一例としてテトラアルコキシシラン、 $n$  が 1 で  $m$  が 1 の場合の一例としてモノハロゲン化ジアルキルモノアルコキシシラン、 $n$  が 1 で  $m$  が 2 の場合の一例としてモノハロゲン化モノアルキルジアルコキシシラン、 $n$  が 1 で  $m$  が 3 の場合の一例としてモノハロゲン化トリアルキコキシシラン、 $n$  が 2 で  $m$  が 1 の場合の一例としてジハロゲン化モノアルキルモノアルコキシシラン、 $n$  が 2 で  $m$  が 2 の場合の一例としてジハロゲン化ジアルキコキシシランがあり、いずれもリビングポリマーの活性末端と反応性を有する化合物である。

特に、 $n$  が 0 で  $m$  が 3 であるモノアルキルトリアリールオキシシラン、 $n$  が 0 で  $m$  が 4 であるテトラアリールオキシシランは、リビングポリマーをカップリングさせることにより加工性を改良し、しかもシリカなどと親和性の高い官能基を重合体に付与する観点から好ましい。

本発明で使用する前記一般式 (I) で表されるシラン化合物の具体例としては、ハロゲン無しでアルコキシタイプのものとしてテトラキス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、エチルトリス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、エチルトリスフェノキシシラン、

ビニルトリス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、ビニルトリフェノキシシラン、メチルビニルビス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、エチルビニルビフェノキシシラン、モノメチルトリフェノキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、モノエチルトリフェノキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、フェニルトリフェノキシシランおよびジフェニルジフェノキシシラン等があり、ハロゲン無しでアリアルオキシタイプのものとしてテトラフェノキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、モノエチルトリフェノキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、フェニルトリフェノキシシランおよびジフェニルジフェノキシシラン等があり、ハロゲン有りて前記式中の  $n$  が 4 の非加水分解性のものとしてトリブトキシモノクロロシラン、ジクロロジブトキシシラン、ジブトキシジヨードシラン等があり、ハロゲン有りて前記式中の  $n$  が 5 以上の非加水分解性のものとしてトリフェノキシモノクロロシラン、モノクロロメチルジフェノキシシラン、モノクロロメチルビス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、モノブromoエチルジフェノキシシラン、モノブromoビニルジフェノキシシラン、モノブromoイソプロペニルビス (2-エチルヘキシルオキシ) シラン、ジトリルオキシジクロロシラン、ジフェノキシジヨードシラン、メチルトリス (2-メチルブトキシ) シラン、ビニルトリス (2-メチルブトキシ) シラン、モノクロロ

メチルビス（２－メチルブトキシ）シラン、ビニルトリス（３－メチルブトキシ）シラン、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）シラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリス（２－エチルヘキシルオキシ）シラン、エチルトリス（２－エチルヘキシルオキシ）シラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリス（２－エチルヘキシルオキシ）シラン、ビニルトリフェノキシシラン、メチルビニルビス（２－エチルヘキシルオキシ）シランおよびエチルビニルジフェノキシシラン等があり、ハロゲン有りでアリールオキシタイプのものでトリフェノキシモノクロロシラン、モノクロロメチルジフェノキシシラン、モノブロモエチルジフェノキシシラン、モノブロモビニルフェノキシシラン、ジトリルジクロロシランおよびジフェノキシジヨードシラン等がある。

これらのシラン化合物のうち、 $n$ が０または１のシラン化合物、この中でも、特にモノメチルトリフェキシシランが好ましい。これらのシラン化合物は、１種単独で使用することも、あるいは２種以上を併用することもできる。

本発明のシラン化合物変性ゴム状重合体は、前記リビングポリマーの活性末端に一般式（Ⅰ）で表されるシラン化合物を反応させて得られるが、この際のシラン化合物の使用量は、好ましくはリビングポリマーの活性末端１個当たり、０．７分子以上が好ましく、さらに好ましくは０．７～５．０、またさらに好ましくは０．７～２．０分子反応させて得られるものであり、０．７分子未満では分岐ポリマーの生成が多く、分子量分布の変動が大きく、分子量および分子量

分布のコントロールが難しくなり、5.0 分子を超える場合、物性上の改良効果は飽和しており経済上好ましくない。

この際、リビングポリマーの活性末端に、まず少量のシラン化合物を添加し、分岐構造を有する重合体を形成させ、次いで残りの活性末端をさらに別のシラン化合物で変性するなどのシラン化合物の二段添加も可能である。

本発明において、リビングポリマーの活性末端と官能基を有するシラン化合物との反応は、リビングポリマーの重合系の溶液中に該化合物を添加するか、あるいは該シラン化合物を含む有機溶液中にリビングポリマーの溶液を添加することにより実施される。

反応温度は、 $-120 \sim +150$  °C、好ましくは $-80 \sim +120$  °Cであり、反応時間は1分間～5時間、好ましくは5分間～2時間である。

反応終了後、ポリマー溶液中にスチームを吹き込んで溶媒を除去するか、あるいはメタノールなどの貧溶媒を加えてシラン化合物変性ゴム状重合体を凝固した後、熱ロールもしくは減圧下で乾燥してシラン化合物変性ゴム状重合体を得ることができる。

また、ポリマー溶液を直接減圧下で溶媒を除去してシラン化合物変性ゴム状重合体を得ることもできる。

なお、本発明のシラン化合物変性ゴム状重合体の分子量は、広い範囲にわたって変化させることができるが、そのムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ 、 $100$  °C) は、 $10 \sim 150$  の範囲にあることが好ましく、 $10$ 未満では引張特性に劣り、一方 $150$ を超えると加工性の点で劣り好ましくない。

また、本発明のシラン化合物変性ゴム状重合体が共重合体である場合には、リビングポリマーの構造に準じてブロック共重合体あるいはランダム共重合体であってもよい。

なお、本発明のシラン化合物変性ゴム状重合体は、例えば赤外吸収スペクトルにより、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合に起因する $1,100\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収、 $\text{Si}-\text{O}-\phi$ 結合に起因する $1,250\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収、あるいは $\text{Si}-\text{C}$ 結合に起因する $1,160\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収などにより、その構造を確認することができる。

かくて、本発明のシラン化合物変性ゴム状重合体は、単独または天然ゴム、シス-1,4 ポリイソプレンをはじめ、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体、溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体、低シス-1,4 ポリブタジエン、高シス-1,4 ポリブタジエン、エチレンプロピレンジエン共重合体、クロロプレン、ハロゲン化ブチルゴム、NBR などとブレンドし、ゴム組成物として使用されるが、その使用割合（ゴム重量分率）はゴム成分として10重量%以上、好ましくは20重量%以上含むことが必要である。このゴム重量分率が10重量%未満では、シリカ補強に対して改良効果が認められない。

また、本発明のシラン化合物変性ゴム状重合体に配合する充填剤としては、白色充填剤、好ましくはシリカを必須の成分とする。

このシリカの配合量は、ゴム成分100 重量部あたり5～200 重量部、好ましくは20～100 重量部であり、5 重量部未満では充填補強効果が小さく、一方200 重量部を超える



と加工性、破壊特性が劣り好ましくない。

なお、本発明で使用する前記ゴム組成物は、タイヤのトレッドゴム用としては、充填剤としてカーボンブラックとシリカとを併用することにより、シリカ単独使用に較べ、加工性、耐摩耗性、耐カット性、耐スキッド性を改良することができる。この場合、カーボンブラック／シリカの重量比は、95／5～10／90の範囲が耐摩耗性を維持または向上させる点で好ましい。しかしながら、美観の面または湿潤氷上でのスキッド性を重視し、若干の耐摩耗性の低下は問題としない場合は、シリカ単独でもよい。

また、本発明に使用されるゴム組成物を作製するには、シラン化合物変性ゴム状重合体にシリカを配合し、他のゴムにカーボンブラックを配合し、次いで両者のゴム成分を他の配合剤とともに混練りすることが好ましく、このようになることにより充填剤をゴムに選択的に分散させ、望ましいタイヤ性能を得ることができる。例えば、①タイヤトレッドとして、シラン化合物変性スチレンーブタジエンゴムにシリカを配合したものと、ブタジエンゴムにカーボンブラックを配合したものと、他のゴム配合剤とを混練りしてなるゴム組成物を用いたタイヤは、スキッド性と耐摩耗性に優れており、②シラン化合物変性ブタジエンゴムにシリカを配合したものと、天然ゴムにカーボンブラックを配合したものとを混練りしたゴム組成物を用いたタイヤは、発熱性と耐摩耗性に優れているので、トラックタイヤなどの大型バス用タイヤなどの大型タイヤに適しており、③シラン化合物変性スチレンーブタジエンゴムにシリカを配合

したものと、天然ゴムにカーボンブラックを配合したものとを混練りしてなるゴム組成物を用いたタイヤは、耐カット性と発熱性に優れているので、建設用タイヤ、ソリッドタイヤとして好適である。

また、タイヤのサイドウォールとして、シラン化合物変性ゴム状重合体単独もしくは他のゴムとのブレンド物にシリカとカーボンブラックを併用すると、シリカ単独使用に較べ縁石こすれによる損傷が改良され、一方カーボンブラック単独使用に較べて転がり摩擦抵抗が改良される。

さらに、白色サイドゴムとして、シラン化合物変性ゴム状重合体にシリカ、必要に応じてさらにチタンホワイトなどの白色充填剤を配合してなるゴム組成物を用いたタイヤは、シラン化合物によって変性していないゴムを白色サイドゴムとして使用したタイヤに較べ、外傷に対する抵抗性が増大する。

さらにまた、本発明のゴム組成物は、微小変形時の応力が高いので、タイヤにおいて微小変形の合成が要求される部分、例えばビードフィーラーに使用すると、コーナリングパワーを高めることができる。また、トレッド部をキャップ／ベース構造としたタイヤのベースゴムに、本発明のゴム組成物を使用すると、硬さが高いことと発熱性が低いことにより、操縦性が大きく、転がり抵抗が小さいタイヤを得ることができ、カーボンブラック量の増減による達成効果では果たせなかった効果を得ることができる。さらに、タイヤコードの埋設ゴムとして本発明のゴム組成物を使用すると、その発熱性の低いことから、タイヤコードとその

埋設ゴムの受ける動的繰返し変形によるヒステリシス損失を低減させることができ、その結果、転がり抵抗が小さく耐久性の高いタイヤを得ることができる。

なお、本発明に使用されるゴム組成物には、さらに必要に応じて炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、クレーなどの粉末状充填剤、ガラス繊維、ウイスキーなどの繊維状充填剤のほか、亜鉛華、老化防止剤、加硫促進剤ならびに加硫剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えることができる。

また、前記ゴム組成物中には、シラノール縮合剤として知られているジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ラウレート、酢酸第一錫、オクタン酸第一鉄、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、2-エチルヘキサン鉄、ナフテン酸コバルト、チタン酸エステル、キレート化合物を配合することもできる。

以上のように本発明に使用されるゴム組成物は、タイヤを構成するあらゆる部分、例えばトレッド、アンダートレッド、サイドウォール、ベルト、カーカス、ビード部分などに使用でき、タイヤ性能を飛躍的に向上させることができる。また、タイヤのゴムチェーファーマーゴム、ショルダーウェッチゴム、間シートゴム、クッションゴムに用いてもタイヤの性能を向上させることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および％は、特に断らない限り重量

部および重量％を意味する。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法に拠った。

すなわち、リビングポリマーの活性末端とシラン化合物の反応は、反応前後の共重合体のムーニー粘度の変化および赤外吸収スペクトルの変化により確認した。

ムーニー粘度は、予熱 1 分、測定 4 分、温度 100 °C で測定した。

ブタジエン部分のマイクロ構造は、赤外吸収スペクトル法（モレロ法）によって求めた。

スチレン含量は、 $699\text{ cm}^{-1}$  のフェニル基の吸収に基づいた赤外吸収スペクトル法により、予め求めておいた検量線により測定した。

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、理学電気機器製、低温 DSC 本体 ; CN8208A2 型、低温 DSC DTA、UNIT ; CN8059L2 型、プログラム温度コントローラー PTC - 10A 型を用いて、予め求めておいた検量線により測定した。

加硫物性は、JIS K6301 に従って測定した。

耐摩耗試験であるランボーン摩耗指数は、ランボーン摩耗法により測定した。測定条件は、負荷荷重が 4.5 kg、砥石の表面速度が 100m/秒、試験片速度が 130m/秒、スリップ率が 30%、落砂量が 20g / 分、また測定温度は室温とした。

ランボーン摩耗指数は、シリコン化合物未変性のスチレン-ブタジエン共重合体（ビニル含量 = 60%、スチレン含量 = 20%）を 100 として示した。数値の大きいほど、耐摩耗性が良好である。

内部損失( $\tan \delta$ )は、岩本製作所製製の粘弾性スペクトロメーターを使用し、引っ張りの動歪1%、周波数10Hz、50℃の条件で測定した。なお、試験片は、厚さ約2mm、幅5mmのスラブシートを用い、試料挟み間距離2cmとして所期過重を100gとした。

転がり抵抗指数は、外径1.7mのドラム上に、タイヤを接触させてドラムを回転させ、一定速度まで上昇後、ドラムを惰行させて所定速度での慣性モーメントから算出した値から、下式によって評価した。

$$\frac{\text{コントロールタイヤの慣性モーメント}}{\text{テストタイヤの慣性モーメント}} \times 100$$

湿潤路面の耐スキッド性(ウェットスキッド性)は、水深3mmの湿潤コンクリート路面において、80km/hの速度から急制動し車輪がロックされてから停止するまでの距離を測定し、下式によって試験タイヤの耐スキッド性を評価した。

$$\frac{\text{コントロールタイヤの停止距離}}{\text{テストタイヤの停止距離}} \times 100$$

氷上の耐スリップ性は、氷面温度-20℃における氷面において、80km/hの速度から急制動し、車輪がロックされてから停止するまでの距離を測定し、前記耐スキッド性の同様の式により指数を算出した。

$$\frac{\text{コントロールタイヤの停止距離}}{\text{テストタイヤの停止距離}} \times 100$$

耐摩耗性指数は、タイヤを4万km実車走行させ、残った溝の深さを10ヶ所測定し、その平均値から下式によって評

価した。

$$\frac{\text{テスト部分の残溝深さ}}{\text{コントロール部分の残溝深さ}} \times 100$$

ドラム発熱温度は、試験タイヤに正規内圧を充填した後、外径1.7m、速度60km/hのドラム試験機に正規過重で押しつけて3時間走行し、トレッドの中央部の表面温度を測定した。

耐カット指数は、車を採石場などの突出岩石の多い悪路を3,000 km走行させた後、トレッド表面100 cm<sup>2</sup>あたりの大カット（深さ5 mm以上の傷）数、小カット（深さ1 mm以上5 mm未満の傷）数を評価して指数表示した。数値の大きいほど良好なことを示す。

操縦性は、米国企画ASTM F516-77に準拠して試験し、評価した。

サイドウォールの耐摩耗性指数は、テストコースにて一定距離旋回走行した後の摩耗量を評価し、指数で評価した。指数の大きなほど良好であることを示す。

サイド外傷性は、振子式衝撃カット試験機にて一定の高さから鋼鉄性の刃をタイヤサイド部のゴムブロックに打ちつけ、そのカットの深さを測定し、指数で表示した。値が大となるほど、サイド外傷性が良好なことを示す。

ドラムによるビート耐久性指数は、試験タイヤの正規内圧を充填した後、外径1.8m、速度70km/hのドラム試験機に正規過重で押しつけて1万km走行後のビード部の亀裂長さを測定し、下式により指数化した。

$$\frac{\text{コントロールタイヤの亀裂長さ}}{\text{テストタイヤの亀裂長さ}} \times 100$$

ドラムによるベルト部発熱温度は、試験タイヤに、正規内圧を充填した後、外径1.7m、速度60km/hのドラム試験機に、正規荷重で押しつけて3時間走行し、走行後のベルト部の温度を測定した。

#### 参考例 1

攪拌機、ジャケット付きの内容積5ℓのオートクレーブを乾燥し、窒素置換した。このオートクレーブに、予め精製、乾燥したシクロヘキサン2,500g、スチレン100g、1,3-ブタジエン400gおよびテトラヒドロフラン25gを導入した。次いで、オートクレーブ内の温度を10℃にした後、毎分2回転で攪拌しながら冷却水を止めてn-ブチルリチウム0.300gを添加して30分間重合した。このポリマー容液を一部取り出してムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100℃)を測定したところ14以下であった。

次に、残りのポリマー溶液にモノメチルトリフェノキシシランのシクロヘキサン溶液9.38ml(濃度0.50モル/ℓ、n-ブチルリチウムに対するモノメチルトリフェノキシシランのモル比は、1.00に相当する)を加えたところ、リビングアニオンの黄赤色が消失し、溶液粘度が高くなった。さらに、50℃で30分間反応させた。

所定時間後、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(BHT)を重合体100g当たり0.7g加え、スチーム脱溶後、100℃の熱ロールで乾燥した。重合体の収量は、ほぼ定量的に得られた。

以下の参考例でも重合体収量は定量的であった。

この重合体はテトラヒドロフランに溶解しても不溶分はなかった。また、この変性重合体の赤外線吸収スペクトルには、 $1250\text{cm}^{-1}$ にSi - O -  $\phi$ 結合に基づく吸収が存在した。

一方、前記したように、熱ロールで成形し、前記と同じ条件でスチーム加熱処理したところ、ムーニー粘度は、処理前とほぼ同様に43であった。

本シラン化合物変性ゴム状重合体を下記配合処方で加硫し、物性を評価した。すなわち、 $145^\circ\text{C}$ の熱ロールでポリマー、シリカ、DBTDL、ステアリン酸、酸化亜鉛を予備混練りし、その後 $50^\circ\text{C}$ のロールで残りの配合剤を混練りした。

この配合物を成形して、 $145^\circ\text{C}$ でプレス加硫した。以下の参考例においても全て同様の方法により加硫を実施した。本参考例の結果を第1表に示す。



配合処方	(部)
ポリマー	100
シリカ	40
(日本シリカ㈱、ニプシールVN3)	
ステアリン酸	2
酸化亜鉛	3
老化防止剤; 810NA * <sup>1</sup>	1
〃 TP* <sup>2</sup>	0.8
加硫促進剤; D * <sup>3</sup>	0.6
〃 DM* <sup>4</sup>	1.2
硫 黄	1.5
トリエタノールアミン	1.5
DBTDL * <sup>5</sup>	1.0
合 計	151.1

\*1) N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェレンジアミン

\*2) ソジウムジブチルジチオカーバメート

\*3) ジフェニルグアニジン

\*4) ジベンゾチアジルジスルフィド

\*5) ジブチル錫ジラウレート

#### 参考例 2～8

参考例 1 のモノメチルトリフェノキシシランの代わりに、夫々下記の第 1 表に示すシラン化合物を使用した以外は、参考例 1 と同様にスチレン-ブタジエン共重合体の変性を行った。重合結果と得られた重合体の加硫物性を第 1 表に示す。

## 参考例 9

参考例 1 のモノメチルトリフェノキシシランの使用量を半量とした以外は、参考例 1 と同様にスチレンーブタジエン共重合体の変性を行った。重合結果と得られた重合体の加硫物性を第 1 表に示す。

## 比較参考例 1, 2

参考例 1 のモノメチルトリフェノキシシランの代わりにモノクロロトリエトキシシランおよびメチルトリエトキシシランを夫々使用した以外は、参考例 1 と同様の重合体を製造した。重合結果と得られた重合体の加硫物性を第 1 表に示す。

## 比較参考例 3

シラン化合物で変性しなかった以外は、参考例 1 と同様の重合体を製造した。重合物性と得られた重合体の加硫物性を第 1 表に示す。

得られた重合体はスチーム処理すると加水分解してムーニー粘度が高くなり、生成ゴムは加水分解性が高いことが分かる。また、参考例 1 と比較参考例 1 ～ 3 とから引張強度やランボーン摩耗指数の改良にモノメチルトリフェノキシシランが特異的に作用することが分かる。

第 1 表 (その1)

	参 考 例 1	参考例 2	参 考 例 3
シラン化合物種類	モノメチル トリフェノキシ シラン	テトラ フェノキシ シラン	ジエチルビス(2- エチルヘキシル オキシ) シラン
シラン化合物/n- ブチルリチウム (モル比)	1.0	1.0	1.0
シラン化合物添加前の ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100 °C、以下同じ)	14	10 以下	16
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (減圧乾燥後)	40	37	40
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (スチーム凝固、熱ロール乾燥後)	43	39	43
ミクロ構造			
ビニル含量 (%)	61	61	62
スチレン含量 (%)	20	20	20
DSC 分析によるガラス転移温度 (°C)	- 45	- 45	- 46
加硫物性			
引張特性			
200 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	51	50	49
300 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	87	84	82
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	242	235	225
破断時伸び (%)	580	585	582
硬 さ (JIS-A)	71	70	70
ランボーン摩耗指数 *	211	205	180
tan δ (50°C)	0.1021	0.1030	0.1088

\* 比較参考例3の結果を100 として指数表示した。

数値が大きい程結果は良好である。

第 1 表 (その2)

	参 考 例4	参 考 例5	参 考 例6
シラン化合物種類	メチルビニルピ ス(2-エチルヘ キシロキシ) シラン	ジクロロ ジフェノキシ シラン	モノクロロ メチル ジフェノキシ シラン
シラン化合物/n-ブチルリチウム (モル比)	1.0	1.0	1.0
シラン化合物添加前の ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100 °C、以下同じ)	17	10 以下	18
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (減圧乾燥後)	36	39	37
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (スチーム凝固、熱ロール乾燥後)	44	43	40
ミクロ構造			
ビニル含量 (%)	60	60	61
スチレン含量 (%)	19	20	22
DSC 分析によるガラス転移温度 (°C)	- 43	- 44	- 45
加硫物性			
引張特性			
200 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	50	48	43
300 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	83	80	85
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	211	231	228
破断時伸び (%)	581	580	595
硬 さ (JIS-A)	69	70	70
ランボーン摩耗指数 *	178	189	198
tan δ (50°C)	0.1101	0.1100	0.1091

第 1 表 (その3)

シラン化合物種類	参 考 例 7	参 考 例 8	比較参考例 1
シラン化合物/n-ブチルリチウム (モル比)	1.0	1.0	1.0
シラン化合物添加前の ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100 °C、以下同じ)	17	15	10 以下
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (減圧乾燥後)	38	39	30
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (スチーム凝固、熱ロール乾燥後)	43	44	53
ミクロ構造			
ビニル 含量 (%)	61	60	62
スチレン 含量 (%)	21	20	21
DSC 分析によるガラス転移温度 (°C)	- 47	- 45	- 47
加硫物性			
引張特性			
200 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	52	50	52
300 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	75	77	65
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	208	209	169
破断時伸び (%)	510	525	450
硬 さ (JIS-A)	69	70	73
ランボーン摩耗指数 *	148	152	110
tan δ (50°C)	0.1082	0.1123	0.1706

第 1 表 (その4)

	比較参考例2	比較参考例3	参 考 例9
シラン化合物種類	メチル トリエトキシ シラン	変性なし	モノメチル トリフェノキシ シラン
シラン化合物/n- ブチルリチウム (モル比)	1.0	—	0.5
シラン化合物添加前の ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100 °C、以下同じ)	15	40	12
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (減圧乾燥後)	32	—	41
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (スチーム凝固、熱ロール乾燥後)	54	—	43
ミクロ構造			
ビニル 含量 (%)	61	60	62
スチレン 含量 (%)	21	21	21
DSC 分析によるガラス転移温度 (°C)	48	46	44
加硫物性			
引張特性			
200 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	53	33	47
300 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	68	47	80
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	172	148	202
破断時伸び (%)	440	400	520
硬 さ (JIS-A)	72	70	70
ランボーン摩耗指数 *	107	100	147
tan δ (50°C)	0.1675	0.1822	0.1134

## 参考例10

攪拌機、ジャケット付きの内容積 5 l のオートクレーブを乾燥し、窒素置換した。このオートクレーブに、予め精製、乾燥したシクロヘキサン 2,500 g、1,3-ブタジエン 500 g およびテトラヒドロフラン 25 g を導入した。次いで、オートクレーブ内の温度を 10℃ にした後、毎分 2 回転で攪拌しながら冷却水を止めて n-ブチルリチウム 0.300 g を添加して 30 分間重合した。このポリマー溶液を一部取り出してムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ 、100℃) を測定したところ 10 以下であった。

次に、残りのポリマー溶液にモノメチルトリフェノキシシランのシクロヘキサン溶液 9.38 ml (濃度 0.50 モノ/l、n-ブチルリチウムに対するモノメチルトリフェノキシシランのモル比は、1.00 に相当する) を加えたところ、リビングアニオンの黄赤色が消失して、溶液粘度が高くなった。さらに、50℃ で 30 分間反応させた。

所定時間後、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール (BHT) を重合体 100 g 当たり 0.7 g 加え、スチームで脱溶後、100℃ の熱ロールで乾燥した。重合体の収量は、ほぼ定量的に得られた。

以下の参考例 11 比較参考例 4, 5 でも重合体収量は定量的であった。参考例 1 と同様にこの重合体は、テトラヒドロフランに溶解しても不溶分はなかった。また、この変性重合体の赤外線吸収スペクトルには、 $1250\text{cm}^{-1}$  に Si-O- $\phi$  結合に基づく吸収が存在した。

次いで、参考例 1 と同様の方法でこの重合体を評価し、

また加硫配合物を作製した。重合体結果と重合体の加硫物性とを第2表に示す。

#### 参考例11

参考例10のモノメチルトリフェノキシシランの代わりに、テトラフェノキシシランを使用した以外は、参考例10と同様にポリブタジエン重合体の変性を行った。重合結果と得られた重合体の加硫物性を第2表に示す。

#### 比較参考例4

参考例10のモノメチルトリフェノキシシランの代わりにモノクロロトリエトキシシランを使用した以外は、参考例10と同様の重合体を製造した。重合結果と得られた重合体の加硫物性を第2表に示す。

#### 比較参考例5

シラン化合物で変性しなかった以外は参考例10と同様の重合体を製造した。重合結果と得られた重合体の加硫物性を第2表に示す。



第 2 表

	参 考 例10	参考例11	比較 参考例4	比較 参考例5
シラン化合物種類	モノメチル トリフェノキシ シラン	テトラ フェノキシ シラン	モノクロロ トリエトキシ シラン	変 性 なし
シラン化合物/n- ブチルリチウム (モル比)	1.0	1.0	1.0	—
シラン化合物添加前の ムーニー粘度 (ML <sub>1+4</sub> , 100 °C、以下同じ)	10 以下	10 以下	10 以下	40 以下
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (減圧乾燥後)	41	40	25	—
シラン化合物添加後の ムーニー粘度 (スチーム凝固、熱ロール乾燥後)	45	43	64	—
ミクロ構造				
ビニル 含量 (%)	31	32	32	30
スチレン 含量 (%)	0	0	0	0
DSC 分析によるガラス転移温度 (°C)	- 98	- 97	- 99	- 97
加硫物性				
引張特性				
200 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	39	40	34	28
300 %モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	69	63	48	45
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	187	179	157	134
破断時伸び (%)	579	570	360	430
硬 さ (JIS-A)	60	61	59	59
ランボーン摩耗指数 *	188	179	148	100
tan δ (50°C)	0.0742	0.0783	0.0891	0.0911

\*比較参考例5の結果を100 として指数表示した。

数値が大きい程結果は良好である。

## 比較試験例 1 ～ 6 および試験例 1 ～ 8

参考例 1 あるいは参考例 10 で得られたゴム状重合体などを用いて、第 3 表の配合処方では参考例 1 と同様にして加硫し、物性を評価した。結果を第 3 表に示す。

なお、第 3 表において、配合に供されるシラン化合物変性ゴム状重合体 a は、参考例 1 で得られた重合体であり、また同重合体 b は、参考例 10 で得られた重合体である。一方、第 3 表中のシラン化合物未変性重合体 a' とは、シラン化合物で変性しない以外は、参考例 1 と同様にして得られた重合体（ムーニー粘度（ $ML_{1+4}$  : 100 °C）；40、ビニル含量；60%、スチレン含量：21%、ガラス転移温度；-46°C である比較参考例 3 のものであり、また同重合体 b' とは、シラン化合物で変性しない以外は、参考例 10 と同様にして得られた重合体〔ムーニー粘度（ $ML_{1+4}$  : 100 °C）；40、ビニル含量；30%、ガラス転移温度；-97°C〕である比較参考例 5 のものである。

第 3 表 (その1)

	比較 試験例 1	試験例 1	比較 試験例 2	比較 試験例 3	試験例 2
配合処方 (部)					
シラン化合物変性 ゴム状重合体	—	a (100)	a (100)	a (80)	a (80)
シラン化合物未変 性ゴム状重合体	a (100)	—	—	—	—
天然ゴム	—	—	—	—	20
SBR (日本合成ゴム (株)製、#1500)	—	—	—	20	—
SBR (日本合成ゴム (株)製、#01)	—	—	—	—	—
シリカ (日本シリカ (株)製、ニブ シルVN3)	50	50	3	210	50
カーボンブラック (HAF)	—	—	—	—	—
ステアリン酸	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
老化防止剤; 810NA	1	1	1	1	1
老化防止剤; TP	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
加硫促進剤; D	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
加硫促進剤; DM	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
トリエタノールア ミン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DBTDL	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ナフテン酸コバルト	—	—	—	—	—
加硫物性					
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	181	220	66	160	235
破断時伸び (%)	605	551	853	220	560
300 モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	61	82	21	—	80
硬さ (JIS A)	70	73	42	98	72
tan δ (50℃)	0.1375	0.1085	0.0765	0.1830	0.0996

第 3 表 (その2)

	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6	試験例 7
配合処方 (部)					
シラン化合物変性 ゴム状重合体	<sup>a</sup> (50)	<sup>a</sup> (100)	<sup>a</sup> (100)	<sup>a</sup> (100)	<sup>a</sup> (100)
シラン化合物未変 性ゴム状重合体	—	—	—	—	—
天然ゴム	—	—	—	—	—
SBR (日本合成ゴム 株製、#1500)	50	—	—	—	—
SBR (日本合成ゴム 株製、#01)	—	—	—	—	—
シリカ (日本シリカ 株製、ニブ シルVN3)	50	80	20	30	20
カーボンブラック (HAF)	—	—	—	20	30
ステアリン酸	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
老化防止剤; 810NA	1	1	1	1	1
老化防止剤; TP	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
加硫促進剤; D	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
加硫促進剤; DM	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
トリエタノールア ミン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DBTDL	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ナフテン酸コバルト	—	—	—	—	—
加硫物性					
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	200	201	147	210	247
破断時伸び (%)	625	508	883	501	502
300 モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	76	95	55	93	109
硬さ (JIS A)	70	78	61	69	68
tan δ (50℃)	0.1123	0.1351	0.0893	0.1290	0.1252

第 3 表 (その3)

	比較 試験例 4	試験例 8	比較 試験例 5	試験例 9	比較 試験例 6	比較 試験例 7
配合処方 (部)						
シラン化合物変性 ゴム状重合体	—	b (50)	—	b (30)	—	a (100)
シラン化合物未変 性ゴム状重合体	a (100)	—	b (50)	—	b (30)	—
天然ゴム	—	50	50	70	70	—
SBR (日本合成ゴム 銻製、#1500)	—	—	—	—	—	—
SBR (日本合成ゴム 銻製、#01)	—	—	—	—	—	—
シリカ (日本シリ カ銻製、ニブ シルVN3)	—	35	—	20	20	—
カーボンブラック (HAF)	50	—	35	35	35	50
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3
老化防止剤; 810NA	1	1	1	1	1	1
老化防止剤; TP	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
加硫促進剤; D	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
加硫促進剤; DM	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硫黄	1.5	1.5	1.5	6	6	1.5
トリエタノールア ミン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DBTDL	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ナフテン酸コバルト	—	—	—	2	2	—
加硫物性						
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	269	188	185	266	250	271
破断時伸び (%)	439	811	530	280	271	412
300 モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	122	68	95	—	—	119
硬さ (JIS A)	67	65	51	79	78	67
tan $\delta$ (50℃)	0.1400	0.0995	0.1241	0.0864	0.1023	0.1394

## 実施例 1

比較試験例 1, 4 および 7, ならびに試験例 1 および 7 のゴム組成物をトレッドゴムとして用い、タイヤサイズ 16 5SR13 のタイヤを製造し、転がり抵抗指数、湿潤路面での耐スキッド性、氷上での耐スリップ性、および耐摩耗性指数を評価した。結果を第 4 表に示す。

第 4 表

	タイヤ A	タイヤ B	タイヤ C	タイヤ D	タイヤ E
トレッドゴムの 種類	比較試 験例 4	比較試 験例 1	試験例 1	試験例 7	比較試 験例 7
転がり抵抗指数	100	105	114	111	100
湿潤路面での スキッド性	100	106	110	110	100
氷上での耐スリ ップ性	100	113	115	111	100
耐摩耗性指数	237	100	220	230	232

第 4 表から明らかなように、従来のシラン化合物未変性ゴム状重合体 a' を用い、充填剤としてカーボンブラックを配合したゴム組成物を適用したタイヤ A は、転がり抵抗、湿潤路面でのスキッド性、氷上での耐スリップ性が充分でなく、また前記重合体 a' を用い、充填剤としてシリカを配合したゴム組成物を適用したタイヤ B は、転がり抵抗、湿潤路面でのスキッド性、氷上での耐スリップ性は改良されるものの、耐摩耗性が著しく劣り実用に供し得ない。一方、シラン化合物変性ゴム状重合体にシリカを配合したゴ

ム組成物を適用したタイヤCは、タイヤBに較べてすべての面で改良効果が認められ、耐摩耗性も充填剤としてカーボンブラックを使用したタイヤAに較べ劣るものの、充分に実用性があり、シラン化合物変性ゴム状重合体をゴム成分に使用した効果が認められる。また、シラン化合物変性ゴム状重合体に、充填剤としてシリカおよびカーボンブラックを併用したゴム組成物をトレッドとして使用したタイヤDは、転がり抵抗、路面とのすべり性が改良され、耐摩耗性もタイヤAとほぼ同等のレベルとなり、オールシーズンタイヤとして好適である。

さらに、シラン化合物変性ゴム状重合体に無機系充填剤としてカーボンブラックだけを配合したゴム組成物を使用したタイヤEでは、未変性のゴム状重合体を使用した場合と同等であり、変性効果を奏し得ないことが分かる。

## 実施例 2

トレッド部をキャップ／ベース構造に2分割して、比較試験例4と試験例7のゴム組成物をトレッドキャップゴムに用い、10.00-20トラックバス用タイヤを作製し、ドラム発熱温度および耐カット指数を評価した。結果を第5表に示す。

第 5 表

	タイヤ F	タイヤ C	タイヤ H	タイヤ I
トレッドゴムの種類	比較試験例 4	試験例 7	比較試験例 1	比較試験例 7
ドラム発熱温度	コントロール	コントロール 対比 - 8 °C	コントロール 対比 - 3 °C	コントロール 対比 0 °C
耐カット指数	100	114	85	100

第 5 表から明らかなように、シラン化合物変性ゴム状重合体にシリカとカーボンブラックを配合したゴム組成物をトレッドに使用したタイヤ G は、耐カット性、発熱性が改良されており、悪路を走行する重過重タイヤに適していることが分かる。

これに対し、シラン化合物変性ゴム状重合体に無機系充填剤としてカーボンブラックだけを配合したゴム組成物を使用したタイヤ I では、未変性のゴム状重合体を使用した場合と同等であり、変性効果を奏し得ないことが分かる。

### 実施例 3

トレッド部がキャップ／ベース構造を有する乗用車タイヤ 165SR13 のベーストレッドゴムとして、試験例 8、比較試験例 5 のゴム組成物を使用してタイヤを作製し、評価した。結果を第 6 表に示す。



第 6 表

	タイヤ J	タイヤ K
トレッドベース ゴムの種類	比較試験例 5	試験例 8
転がり抵抗指数	100	109
操縦性（コーナ リングパワー 指数）	100	104
耐摩耗性指数	100	106

第 5 表から明らかなように、本発明のゴム組成物を適用したタイヤ K は、従来のタイヤ J に比べ、転がり抵抗、操縦性、耐摩耗性が改良されていることが分かる。なお、本実施例のタイヤは、トレッド部が二層構造となっているため、トレッドベースゴムの厚さを適当に選択すれば、明瞭に判別できるスリップサインとなる。また、本実施例は、乗用車用タイヤの例であるが、トラックバス用、建設機用の大型トラックのトレッドベースゴムに使用すると、発熱性、耐カット性が改良できる。

#### 実施例 4

試験例 1 および 7、ならびに比較試験例 1 および 4 のゴム組成物を、サイドウォールゴムとして使用し、乗用車タイヤ 165SR13 を作製し、評価した。結果を併せ第 7 表に示す。

第 7 表

	タイヤ L	タイヤ M	タイヤ N	タイヤ O
サイドウォール ゴムの種類	比較試 験例 1	比較試 験例 4	試験例 1	試験例 7
転がり抵抗指数	102	100	108	104
耐摩耗性指数	46	100	80	98
サイド外傷性	85	100	103	110

第 7 図から明らかなように、本発明のゴム組成物を適用したタイヤは、転がり抵抗、耐摩耗性指数、サイド外傷性ともに改良されていることが分かる。

#### 実施例 5

試験例 1 および比較試験例 4 のゴム組成物をビードフィラーに使用して乗用車用タイヤ 165SR13 を作製した。その評価結果を第 8 表に示す。

第 8 表

	タイヤ P	タイヤ Q
ビードフィラー ゴムの種類	比較試験例 4	試験例 1
転がり抵抗指数	100	107
操縦性（コーナ リングパワー指 数）	100	106
ドラムによる ビード耐久性 指数	100	104

第 8 表から明らかなように、本発明のゴム組成物を適用したタイヤは、転がり抵抗、操縦性、耐久性ともに改良されていることが分かる。

#### 実施例 6

比較試験例 6 および試験例 9 のゴム組成物を、スチールコードの埋設用ゴムとして用い、スチールコードベルト層を 2 枚有する乗用車用ラジアルタイヤ 165SR13 を作製し、評価した。結果を第 9 表に示す。

第 9 表

	タイヤ R	タイヤ S
スチールコード埋設用ゴム種類	比較試験例 6	試験例 9
転がり抵抗指数	100	105
ドラムによるベルト部発熱温度	コントロール	コントロール 対比 -10℃

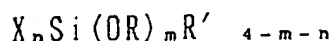
第 9 表から明らかなように、本発明のゴム組成物を適用したタイヤは、転がり抵抗、発熱性ともに改良されていることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、従来のシランカップリング剤などの補強助剤を多量に用いずに、シリカなどの白色充填剤を用いる加硫物においても、十分に高い引張強度および耐摩耗性を有するゴム組成物をタイヤに用いることにより、従来技術では困難とされていた耐摩耗性、耐カット性、発熱性などのタイヤ性能の並立改良、加工性の改良を経済的に達成することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端に次の一般式：



(式中、Xは塩素原子、臭素原子または沃素原子であるハロゲン原子、ORは炭素数4～20の非加水分解性のアルコキシ基、アリアルオキシ基またはシクロアルコキシ基、R'は炭素数1～20のアルキル基、アリアル基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を示し、mは1～4の整数、nは0～2の整数であり、mとnの和は2～4である。)で表されるシラン化合物を反応させて得られるシラン化合物変性ゴム状重合体を、ゴム成分として10重量%以上含み、かつシリカを該ゴム成分100重量部あたり5～200重量部含有するゴム組成物を、タイヤゴム部材の少なくとも1個所に適用したことを特徴とするタイヤ。

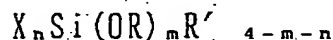
2. 有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端に次の一般式：



(式中、ORは炭素数4～20の非加水分解性のアルコキシ基、アリアルオキシ基またはシクロアルコキシ基、R'は炭素数1～20のアルキル基、アリアル基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を示し、mは2～4の整数である。)で表されるシラン化合物を反応させて得られるシラン化合物変性ゴム状重合体を、ゴム成分として10重

量%以上含み、かつシリカを該ゴム成分100重量部あたり5～200重量部含有するゴム組成物を、タイヤゴム部材の少なくとも1個所に適用したことを特徴とする請求の範囲第1項記載のタイヤ。

3. 有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端に次の一般式：



(式中、Xは塩素原子、臭素原子または沃素原子であるハロゲン原子、ORは炭素数6～20の非加水分解性のアリアルオキシ基、R'は炭素数1～20のアルキル基、アリアル基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を示し、mは1～4の整数、nは0～2の整数であり、mとnの和は2～4である。)で表されるシラン化合物を反応させて得られるシラン化合物変性ゴム状重合体を、ゴム成分として10重量%以上含み、かつシリカを該ゴム成分100重量部あたり5～200重量部含有するゴム組成物を、タイヤゴム部材の少なくとも1個所に適用したことを特徴とする請求の範囲第1項記載のタイヤ。

4. 有機アルカリ金属触媒を用いて単量体を重合して得られるリビングポリマーの活性末端に次の一般式：



ORは炭素数6～20の非加水分解性のアリアルオキシ基、R'は炭素数1～20のアルキル基、アリアル基、ビニル基またはハロゲン化アルキル基を示し、mは2～4の整

数である。) で表されるシラン化合物を反応させて得られるシラン化合物変性ゴム状重合体を、ゴム成分として10重量%以上含み、かつシリカを該ゴム成分100重量部あたり5～200重量部含有するゴム組成物を、タイヤゴム部材の少なくとも1個所に適用したことを特徴とする請求の範囲第2項又は第3項記載のタイヤ。

5. 前記シラン化合物変性ゴム状重合体を前記リビングポリマーの活性末端1個あたり前記シラン化合物を0.7分子以上反応させて得ることを特徴とする請求の範囲第1～4項のうちいずれか一項記載のタイヤ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP87/00738

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <span>Int.Cl<sup>4</sup></span> <span>C08L15/00, C08K3/36</span> </div>																	
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched <sup>4</sup></div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 20%;">Classification System</th> <th style="width: 80%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">IPC</td> <td style="padding: 5px;">C08L15/00, C08K3/36, C08L9/00-9/10</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px; font-size: small;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	IPC	C08L15/00, C08K3/36, C08L9/00-9/10											
Classification System	Classification Symbols																
IPC	C08L15/00, C08K3/36, C08L9/00-9/10																
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 60%;">Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup></th> <th style="width: 30%;">Relevant to Claim No. <sup>18</sup></th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">JP, A, 62-50346 (Bridgestone Corporation) 5 March 1987 (05. 03. 87) Page 1, left column, lines 5 to 10 (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">JP, A, 59-64645 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 12 April 1984 (12. 04. 84) Page 1, left column, lines 5 to 19 (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">JP, A, 57-100108 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 22 June 1982 (22. 06. 82) Page 1, left column, lines 5 to 15 &amp; US, A, 4,397,994 &amp; FR, A1, 2,490,651 &amp; GB, A, 2,085,896</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td style="vertical-align: top;">JP, A, 56-122804 (Chemische Werke Hüls A.G.) 26 September 1981 (26. 09. 81) Page 1, left column, line 7 to right column, line 9 (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> </table>			Category *	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>	X	JP, A, 62-50346 (Bridgestone Corporation) 5 March 1987 (05. 03. 87) Page 1, left column, lines 5 to 10 (Family: none)	1-5	A	JP, A, 59-64645 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 12 April 1984 (12. 04. 84) Page 1, left column, lines 5 to 19 (Family: none)	1	A	JP, A, 57-100108 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 22 June 1982 (22. 06. 82) Page 1, left column, lines 5 to 15 & US, A, 4,397,994 & FR, A1, 2,490,651 & GB, A, 2,085,896	1	Y	JP, A, 56-122804 (Chemische Werke Hüls A.G.) 26 September 1981 (26. 09. 81) Page 1, left column, line 7 to right column, line 9 (Family: none)	1
Category *	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>															
X	JP, A, 62-50346 (Bridgestone Corporation) 5 March 1987 (05. 03. 87) Page 1, left column, lines 5 to 10 (Family: none)	1-5															
A	JP, A, 59-64645 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 12 April 1984 (12. 04. 84) Page 1, left column, lines 5 to 19 (Family: none)	1															
A	JP, A, 57-100108 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 22 June 1982 (22. 06. 82) Page 1, left column, lines 5 to 15 & US, A, 4,397,994 & FR, A1, 2,490,651 & GB, A, 2,085,896	1															
Y	JP, A, 56-122804 (Chemische Werke Hüls A.G.) 26 September 1981 (26. 09. 81) Page 1, left column, line 7 to right column, line 9 (Family: none)	1															
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>14</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>																	
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup>   <div style="text-align: center; font-size: large;">November 12, 1987 (12.11.87)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>   <div style="text-align: center; font-size: large;">November 30, 1987 (30.11.87)</div> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           International Searching Authority <sup>1</sup>   <div style="text-align: center; font-size: large;">Japanese Patent Office</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Signature of Authorized Officer <sup>20</sup> </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup>  <div style="text-align: center; font-size: large;">November 12, 1987 (12.11.87)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>  <div style="text-align: center; font-size: large;">November 30, 1987 (30.11.87)</div>	International Searching Authority <sup>1</sup>  <div style="text-align: center; font-size: large;">Japanese Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>											
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup>  <div style="text-align: center; font-size: large;">November 12, 1987 (12.11.87)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>  <div style="text-align: center; font-size: large;">November 30, 1987 (30.11.87)</div>																
International Searching Authority <sup>1</sup>  <div style="text-align: center; font-size: large;">Japanese Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>																

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. <sup>4</sup> C08L15/00, C08K3/36		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C08L15/00, C08K3/36, C08L9/00-9/10	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 62-50346 (株式会社 プリヂストン) 5. 3月. 1987 (05. 03. 87) 第1頁左欄第5-10行目 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 59-64645 (日本合成ゴム株式会社) 12. 4月. 1984 (12. 04. 84) 第1頁左欄第5-19行目 (ファミリーなし)	1
A	JP, A, 57-100108 (日本合成ゴム株式会社) 22. 6月. 1982 (22. 06. 82) 第1頁左欄第5-15行目 & US, A, 4,397,994 & FR, A1, 2,490,651 & GB, A, 2,085,896	1
Y	JP, A, 56-122804 (ヘミツシエ・ウエルケ・ヒュールス・アクチエンゲゼルシャフト) 26. 9月. 1981 (26. 09. 81) 第1頁左欄第7-右欄9行目 (ファミリーなし)	1
<p>*引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 12. 11. 87	国際調査報告の発送日 30.11.87	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 川上義行	4 J 6 7 7 0